



TITLE:

# 炭化水素爆発に於ける低温焰 (cold flame) に就て

AUTHOR(S):

八木, 三郎

---

CITATION:

八木, 三郎. 炭化水素爆発に於ける低温焰 (cold flame) に就て. 物理化学の進歩 1942, 16(5): 190-210

ISSUE DATE:

1942-09-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46325>

RIGHT:

## 炭化水素爆発に於ける低温焰 (cold flame) に就て

八 木 三 郎\*

## 〔I〕 緒 論

## 〔I〕 ブタンの低温焰に関する実験事実

- 1) 低温焰の誘導期間
- 2) ブタン・酸素混合瓦斯への添加瓦斯の影響
  - (a) 水素添加の影響
  - (b) 二酸化炭素添加の影響
  - (c) エナルエーテル添加の影響
  - (d) デイソプロピルエーテル添加の影響

## (e) アセトン添加の影響

(f)  $\text{NH}_3$  及び  $\text{N}_2$  添加の影響

- 3) 低温焰の誘導期間と過酸化物との関係
- 4) 過酸化物の爆発領域

## 〔II〕 動力學的考察

- 1) 低温焰の誘導期間に就て
- 2) 添加瓦斯の影響

## 〔IV〕 結 論

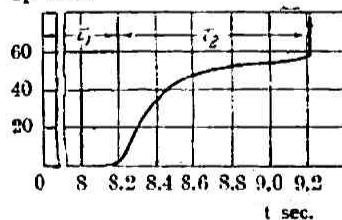
## 〔I〕 緒 論

炭化水素と酸素との混合瓦斯の高温に於ける爆発の領域に就いて、その限界壓力及び限界温度との関係は、一般に Semenov の式<sup>1)</sup>にて表はされる。

$$\log p = \frac{A}{T} + B \quad (1)$$

然るに、Prettre, Dumanois<sup>2)</sup> 等は常壓で 280°C 乃至 400°C の低温で爆発し、更に高温では爆発は停止し、580°C に達して再び爆発を起す様な現象を見出して居り、又 Townend<sup>3)</sup> は更に廣い壓力の範囲で研究して居るが、かかる低温での爆発の領域は上の (1) 式では表はし得ないもので、その反應機構は全く別のものと考へられる。

dp m.m.



$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{O}_2$  に於ける低温焰より  
高温焰への轉移

$T = 318^\circ\text{C}$ ,  $p = 340$  m.m.

第一圖

又 Prettre<sup>4)</sup>, Mondain-Mouval<sup>5)</sup>, Jakovlev<sup>6)</sup>, Townend 等は、かかる低温で發生する低温焰に引繼いで、所謂高温焰の生成することを見出してゐる。

Neumann 及 Aivazov<sup>7)</sup> はペンタンの低温での酸化反應の機構を研究し、280°~400°C の温度では、或る誘導期間 ( $\tau_1$ ) の後に、低温焰が反應管に沿つて遅い速度で傳播することを見出した。かかる燃焼の反應生成物は一般に、アルデハイド、過酸化物、アルコール、及び水等で炭素の酸化物は極少量である。今その一例を示すと第一圖の如くである。

此の實驗の條件では誘導期間約 8.2 秒の後に低温焰を生じ、暗室であれば其の青白い光を見ることが出来るが、又マンメーターでも約 55 mm. Hg. の壓力の増加を示して居る。此壓力の増加は一部は低温焰に依る燃焼の結果分子數の増加に依

\* 第三高等學校。

り、一部は反應熱に依る氣體の膨張と考へられる。

低温焰の現はれてから 1.01 秒の後に再び更に大なる壓力變化を伴ふ爆発を生じ、此の實驗の際には石英製の反應管を破壊したと述べてゐる。

低温焰は反應管中の局部的に温度の最も高い部分から發生し始め、約 7~10 厘/秒の速度で反應管に沿ひ傳播する。従つて反應管の一部に少し温度の高い部分を作れば、任意の位置から低温焰を發生させることが出来るのである。高温焰は低温焰が發生した其の位置から出發し、低温焰の焰尖端を突きぬけて傳播して行く。その速度は大約 500~1000 米/秒と測定された。斯の如く炭化水素の熱爆発に於いては、低温焰及び高温焰の二つの段階で起ることが見出された。

此の低温焰の生成の條件に就いて一例を示めせば第一表の如くである。

第一表  $C_5H_{12}+4O_2$  の混合瓦斯に於ける低温焰及び高温焰の發生の壓力限界

T°C.	301	305	310	320	340	360	400
Pc (m.m. Hg)	300	250	220	175	115	85	100
Ph (m.m. Hg)	—	—	360	335	325	337	—

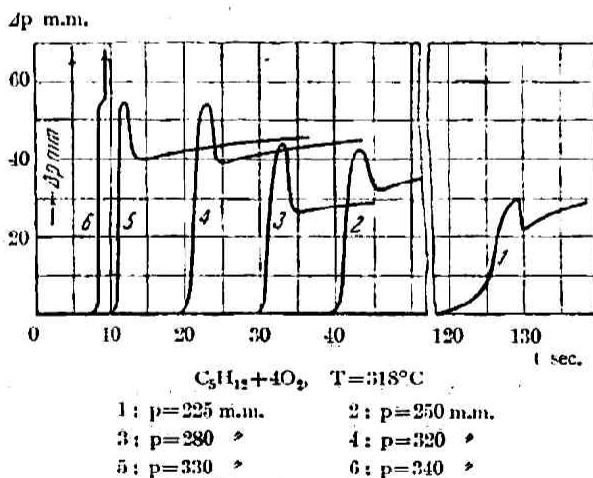
第一表に於いて、T は反應管の温度であり、 $p_c$  は混合瓦斯の初壓がこの壓力以下では低温焰が生成し得ない壓力限界であり、水銀柱耗數で表はし、 $p_h$  なる壓力以上では低温焰から高温焰への轉移が起る壓力限界である。かゝる場合の壓力變化を圖示すると第二圖の如くである。

初壓の高い程低温焰の誘導期間が短くなり、且つ、壓力變化  $\Delta p$  が大になり、 $p_h$  以上の初壓(曲線 6)の場合には高温焰に移行し急激な壓力變化を伴ふ。誘導期間後の壓力の増加は低温焰發生の期と一致し、壓力變化の極大後の壓力の減少は反應瓦斯の冷却に依るものである。

然る後反應生成物たるアルデハイド、過酸化物等が更に反應すること、及び未反應の炭化水素の感應酸化反應のために壓力は再び増加の傾向をたどる。感應酸化反應の速度の増加

に伴ひ發生する熱も多くなり、従つて冷却が少くなり、その結果全壓が  $p_h$  を越える様な状態では第二の爆発即ち高温焰の發生を見るのである。

Neumann<sup>9) 10) 11) 12)</sup> 及びその協同者等はブタンに就いてのかゝる問題を精細に研究してゐるので以下その實驗結果及び動力學的考察に就いて紹介しようと思ふ。



第二圖

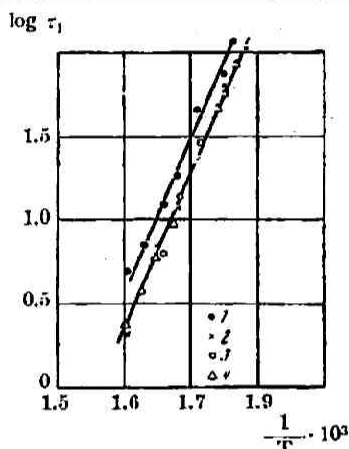
## 〔II〕 フタンの低温焰に関する実験的事實

## 1) 低温焰の誘導期間

今ブタン-酸素の混合瓦斯の低温焰に就いてその実験結果の一例として、種々な温度に於ける低温焰の誘導期間を第二表に掲げる。

第二表 フタンの低温焰の誘導期間に対する温度の影響  
at  $p=470$  m.m. Hg

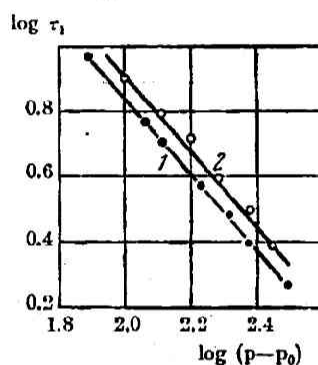
$T^{\circ}\text{C}$	280	290	300	310	320	330	340
$\tau_1$ sec.	18.0	10.5	5.3	2.4	1.4	0.8	0.4



$\tau_1$  に対する温度の影響, フタンの分壓 470 m.m. Hg.

1 =  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$     2 =  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$   
3 =  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{CO}_2$      $\text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{2}{3}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$

第三圖



$\tau_1$  に対する壓力の影響

$T=320^{\circ}\text{C}$

1 =  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$

2 =  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$

第四圖

今此の誘導期間  $\tau_1$  の對數  $\log \tau_1$  と温度の逆數  $1/T$  との關係を圖示すると第三圖に示す如き直線を得る。依つて低温焰の誘導期間  $\tau_1$  と反應管の温度  $T$  との關係は次式の如く表はし得る。

$$\tau_1 \cdot e^{-\tau/T} = \text{const.} \quad (2)$$

第三圖に於ける直線の傾斜より  $\tau=22000$  なる値を得る。

次に又  $\tau_1$  と混合瓦斯の全壓  $p$  との關係は次の如く表はされる。

$$\tau_1 (p - p_0)^n = \text{const.} \quad (3)$$

此處に  $p_0$  は低温焰の現はれ得る下限界壓であり、 $n$  は恒數である。第四圖に示す如く  $\log \tau_1$  と  $\log (p - p_0)$  も又直線關係が得られる。此の直線の傾斜よりして

$$n=1.2$$

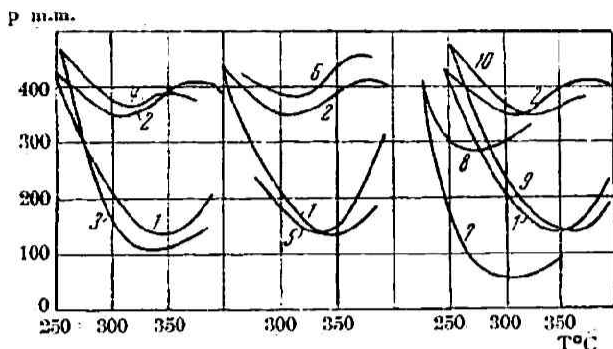
なる値を得る。故に (3) 式は

$$\tau_1 (p - p_0)^{1.2} = \text{const.} \quad (4)$$

に書換へ得る。以上 (2) 及び (4) 式を組合はせて、低温焰の誘導期間の温度及び混合瓦斯の

初壓との関係は (5) 式の如くまとめ得る。

$$\tau_1 \cdot (p - p_0)^{1.2} \cdot e^{-2200/T} = \text{const.} \quad (5)$$



1, 2 =  $C_4H_{10} + O_2$       3, 4 =  $C_4H_{10} + H_2$   
5, 6 =  $C_4H_{10} + CO_2$       7, 8 =  $C_4H_{10} + \frac{2}{9}(CH_3)_2O$

低温焰及び高温焰の生成領域

第五圖

此の式は實驗的に得られた関係式であつて、之を理論的に誘導する如き試みはなされてゐない様である。

初壓が或る値を越すと低温焰は高温焰に移行する。今此の限界壓を圖示すると第五圖の如くである。1, 3, 5, 7, 9 の曲線は低温焰の下限界を、2, 4, 6, 8, 10 は低温焰より高温焰に移行する初壓の限界で、此の兩曲線に囲まれる部分は低温焰のみの生成する領域である。低温焰の現はれ得る初壓の

最小は圖(曲線 1)より 140 mm. Hg. でその時の温度は約 340°C である。

## 2) ブタン酸素混合瓦斯への添加瓦斯の影響

Schumacher<sup>13)</sup>, Müller<sup>14)</sup>, Brenshede 等の研究に依れば、かゝる炭化水素の酸化反應は多く連鎖反應であると考へられる。故に若しかゝる反應系に不活性氣體を混合すれば、その活性中心が反應管壁へ擴散する確率を減少し、結局反應を促進させることが豫想し得る。

又若し反應氣體に對して活性な氣體を混入すれば、新しく二次的活性中心を生じ、連鎖の分枝を促し、從つて又反應を一層促進させることが豫想し得る。

かゝる理論上の意味の外に、炭化水素の低温焰に於いて、多くのアルデハイドを生ずることは工業的の意味<sup>15)</sup>があるのである。故に反應を促進し又抑制するために低温焰を生ずる如き炭化水素の酸化反應に對し添加瓦斯を混入したる際の動力學的研究も興味ある問題である。

此の見地から不活性添加瓦斯として  $CO_2$ ,  $H_2$ , 及び活性添加瓦斯としてエチルエーテル, ディイソプロピルエーテル ( $C_3H_7$ )<sub>2</sub>O を用ひたる場合の始果に就いてのべる。

### (a) 水素添加の影響

$H_2$  を添加したる場合の低温焰の生成領域に就いては第五圖の曲線 3, 4 に示す。 $H_2$  を混じたる場合は、入れない場合に比して、低温では低温焰の生成を抑制し高温では促進する。又  $H_2$  を添加したる場合の低温焰の誘導期間に對する影響に就いては、第三圖及び第四圖に示す如くである。第四圖に於いて、 $\log \tau_1$  と  $\log (p - p_0)$  の関係は直線となり、且つ  $H_2$  を混入しない場合に得たる直線と平行する故に、此の場合の誘導期間と壓力との関係は (4) 式と同様に、

$$\tau_1 (p - p_0)^{1.2} = \text{const.} \quad (6)$$

にて表はし得る。

又  $\tau_1$  と反應管の溫度  $T$  との関係は第三圖に於いて示され、(2) 式は又此の場合も成立する。

## (b) 二酸化炭素添加の影響

CO<sub>2</sub> を添加した際の低温焰発生の領域は第五圖の曲線 5, 6 にて示される。又低温焰の誘導期間と温度  $T$  及び壓力  $p$  との間の関係は第三圖及び第四圖に示され H<sub>2</sub> の場合とほぼ一致し (2) 式及び (4) 式は又その場合にも成立する。CO<sub>2</sub> を加へたる場合の低温焰の誘導期間の減少は第三表に示す如くである。

第三表 ブタン-酸素に CO<sub>2</sub> 10%及び37%添加した際の  $\tau_1$  の減少  
T=320°C

0% CO <sub>2</sub>	p m.m.	363	326	288	225	197	180
	$\tau_1$ sec.	4.0	4.8	5.9	9.6	12.6	18.0
10% CO <sub>2</sub>	p m.m.	365	329	297	270	249	191
	$\tau_1$ sec.	2.7	4.2	4.8	5.7	6.8	11.0
33% CO <sub>2</sub>	p m.m.	356	316	250	225	190	174
	$\tau_1$ sec.	3.4	3.8	5.8	7.0	8.8	11.4

## (c) エチルエーテル添加の影響

エチルエーテルを添加した際の低温焰生成の領域は第五圖の曲線 7, 8 にて示される。此の場合は低温焰及び高温焰生成の限界は低温且つ低壓の方へ移行する。

## (d) デイソプロピルエーテル添加の影響

同じく第五圖の曲線 9, 10 にて示される。その場合の影響は H<sub>2</sub> を添加したる場合と殆んど同様である。又デイソプロピルエーテルを添加した際の低温焰の誘導期間の減少は第四表に示す。

第四表 ブタン-酸素に (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O を10%添加した際の  $\tau_1$  の減少  
T=330°C

PC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +O <sub>2</sub> m.m.	307	284	344	224	208	
$\tau_1$ sec.	6.2	7.0	10.2	13.6	17.8	
PC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +O <sub>2</sub> +(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O m.m.	357	316	288	264	244	229
$\tau_1$ sec.	4.6	5.2	6.0	6.9	8.1	10.2

## (e) アセトン添加の影響

飽和炭化水素の直鎖系のものは、そのイソ型の異性体よりも酸化され易いことはよく知られた事實である。

例へば Pope<sup>(10)</sup>, Dykstra, Edger はオクタン種の異性体の研究に於いて、ノルマルオクタンは他のイソ型のものよりも一層低い温度で酸化し初めることを示した。Boyd 及びその協同者は又オクタン價の高い側鎖型の炭化水素の方が酸化され難いことを示してゐる。

低温焰も又直鎖型の構造の方が発生し易い事實も知られてゐる。

Townsend<sup>(12)</sup> とその協同者はヘプタンと空気との混合物に於いて、その初壓が0.25 氣壓を越した場合に低温焰が出現するが、イソオクタンと空気との混合物の場合は、低温焰の発生には

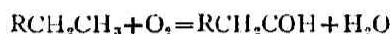
初圧 1.8 気圧以上であることが必要であると述べてゐる。

かゝる事實は理論的にも又實際上に於いても重要な問題であるが、今日迄動力學的研究は未だ成功してゐない。

實際低温に於いて、側鎖型の構造を持つ炭化水素は、直鎖型のものよりも熱分解し易い。故に酸化反應の過程に於いて、炭化水素と酸素又は空氣との混合物で、側鎖型のものの方が初期活性中心を生成し易い。然るに之等側鎖型の炭化水素の方が酸化し難い傾向を持つことは、酸化反應の自働觸媒作用の特性に於ける二次的な反應に基因すると考へられる。

Edger<sup>19)</sup> の説に依れば、炭化水素酸化反應の機構を次の如くのべてゐる。

即ち酸素は、分子の末端の炭素原子に先づ付き、反應の第一段に於いてアルデハイドが生成する。



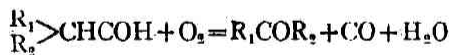
若し元の炭化水素が直鎖型のものであれば、酸化反應の第一段で生成するアルデハイドは猶ほ酸化され、炭素原子の一個少いアルデハイドへと分解される。即ち、



かくて、アルデハイドの破壊的酸化反應は、アルデハイドがフォルムアルデハイドに達する迄繼續しアルデハイドは炭化水素酸化反應の觸媒として作用する。

Bone と Hill<sup>20)</sup> はエタンの酸化はアセトアルデハイドが存在する場合は可成促進されることを示し、Townend<sup>21)</sup> とその協同者はアルデハイドを加へると、多くの炭化水素の自然發火 (Spontaneous ignition) の溫度を低下させることを發見した。又 Aivazov と Neumann<sup>22)</sup> はペンタンの低温焰の誘導期間は、アルデハイドの添加によつて著しく減少することを見出した。

Edger に依れば前述のアルデハイドの破壊的酸化反應は、側鎖型炭化水素では、側鎖分枝の點で停止し、ケトンが生成される。即ち、



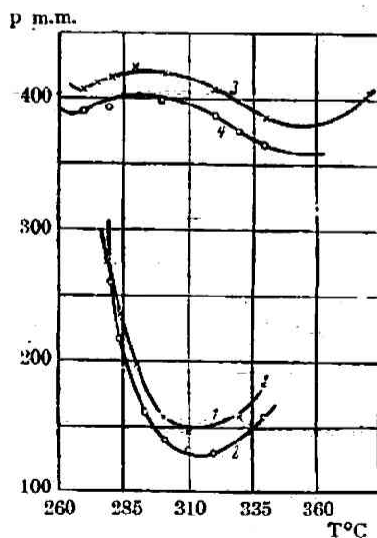
上の假説に従へば、ケトンの生成は酸化作用を抑制することになる。

最近 Townend<sup>23)</sup> は最も簡単なケトン、即ちアセトンは複雑な炭化水素よりも、低温焰を生成し難いことを示した。然るに炭化水素の酸化作用がケトンの添加に依りて抑制されるかどうかは、述べられてゐない。

故に炭化水素酸化反應の理論的研究に對して、ブタンの低温焰の生成に對するケトンの添加の影響を見ることは興味ある問題である。

アセトンを添加したる結果を第六圖に示す。

第六圖に於いて、曲線 1, 3 はブタン酸素のみの場合の低温焰生成領域、2, 4 は 17.2% アセトンを添加したる際の領域である。



ブタン酸素にアセトンを添加したる際の領域  
2, 4=17.2%アセトン

豫想に反して、此の場合低温焰生成の領域は、低圧の方へ少しく擴げらるのみで、ディソプロピルエーテルと同様な結果を示してゐる。

又アセトンを添加した際の低温焰の誘導期間  $\tau_1$  と、容器の温度  $T$  及び混合瓦斯の初圧  $p$  との関係は (6) 式と類似に、

$$\tau_1(p-p_0)^{1.2}e^{-28000/T} = \text{const.} \quad (7)$$

なる関係式が得られた。

之より推察して、アセトンを加へたるときは、その  $n$  及び  $\gamma$  の値は、アセトンを加へざる場合と比較して大體一致することよりして、その反應の機構が同様であることを意味すると考へられ、従つて Edger の云ふ如きケトンの抑制作用は見られなかつたのである。

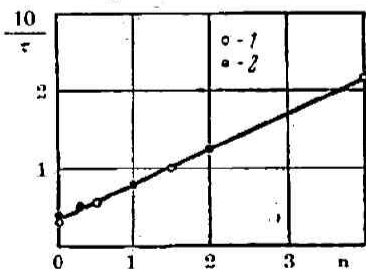
#### (f) $\text{NH}_3$ 及び $\text{N}_2$ 添加の影響

炭化水素の酸化の途中に於いて、アルデハイドが生成することは多くの實驗事實<sup>2)</sup>の示す處である。故に若しアルデハイドがこの爆発反應に於ける連鎖反應の活性中心として作用するならば、此の反應瓦斯にアムモニヤを添加するときは、アムモニヤがアルデハイドと作用して安定分子を作り、活性中心が破壊される故に、低温焰の誘導期間に對し著しい影響を持つであらうことが豫想し得る。

然るに實驗の結果アムモニヤ添加の場合の誘導期間の減少は、不活性な  $\text{N}_2$  を添加せる場合と同じ程度であることが分つた。之を第五表に示す。

第五表  $\text{N}_2$  及  $\text{NH}_3$  添加の影響

	$n =$	0	0.3	0.5	1.0	1.5	2	4
$T = 321^\circ\text{C}$ $X = \text{N}_2$	$\tau_1$ sec. =	32	22	18.5	14.3	11.5	9.4	4.5
$T = 324^\circ\text{C}$ $X = \text{NH}_3$	$\tau_1$ sec. =	27.5	19.4	16.6	12	10.0	8.9	—



$\tau_1$  に対する不活性瓦斯添加の影響  
 $1 = \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 + n\text{N}_2, \quad T = 321^\circ\text{C}$   
 $2 = \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 + n\text{NH}_3, \quad T = 324^\circ\text{C}$

第七圖

ブタン酸素の混合物に不活性瓦斯を添加する割合を  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 + nX$  にて示せば、此の  $n$  の値と  $1/\tau_1$  との関係は第七圖の如くなる。

かくして、 $\tau_1$  と添加する不活性瓦斯の分子数  $n$  との間には次の如き関係式が得られた。

$$\tau_1(a + bn) = \text{const.} \quad (8)$$

かゝる不活性瓦斯の添加のため誘導期間が減少するのは、連鎖反應による活性中心が器壁に擴散する確率を少くし、その結果反應を促進せしめるものと思はれる。

然して  $\text{NH}_3$  が  $\text{N}_2$  と同様に不活性瓦斯として作用するといふ實驗事實よりして、アルデハイドは炭化水素酸化反應の活性中心とはなり得ないものと結論し得る。猶、アルデハイドを充分多量に加へたる際にも低温焰の誘導期間が零にならぬといふ實驗結果よりしても同様のことが推論されるのである。



## 3) 低温焰の誘導期間と過酸化物との関係

Neumann 等は炭化水素の酸化反應に於いて、低温焰を發生する迄の誘導期間は、其の期間に過酸化物が生成され、その過酸化物が或る限界量  $x_k$  に達するに要する時間であるとし、かくて必要量の過酸化物が蓄積されたとき爆発を起し、低温焰を發生すると考へてゐる。

故に若し反應瓦斯に一定量の過酸化物を加へて置けば、それだけ誘導期間が減少する筈である。

$x$  だけの過酸化物を加へたるとき、過酸化物の生成蓄積する速度  $w$  を次式の如く表はし得ると假定する。即ち

$$w = \frac{dx}{dt} = kx \quad (9)$$

此處に  $k$  は速度恒數である。 $x$  だけ過酸化物を加へた場合、過酸化物が  $x_k$  迄蓄積し、誘導期間  $\tau_1$  秒の後に低温焰が發生したとせば、

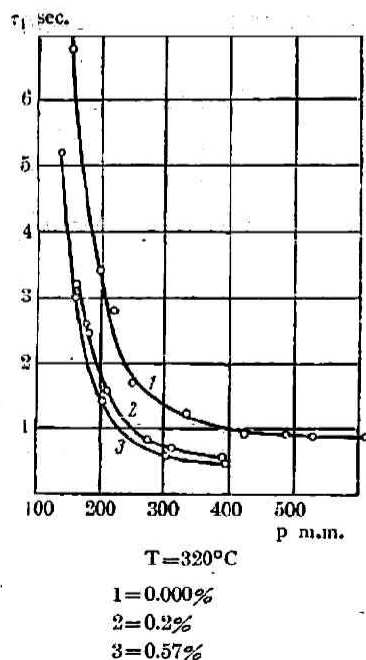
$$\ln \frac{x_k}{x} = k\tau_1 \quad (10)$$

$$\therefore \ln x = \ln x_k - k\tau_1 \quad (11)$$

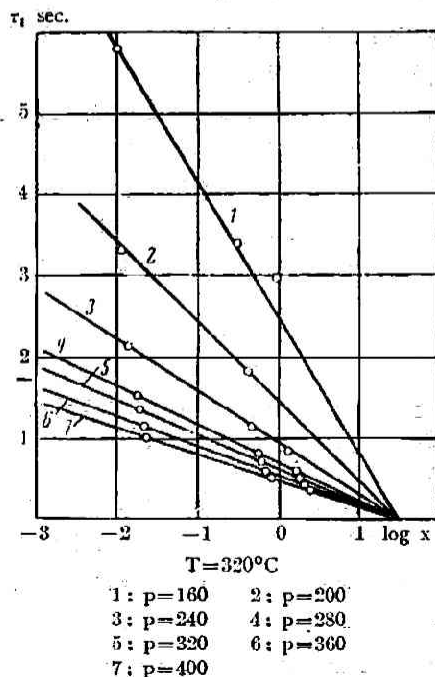
$\ln x_k = a$  と置けば、

$$\ln x = a - k\tau_1 \quad (12)$$

此の (12) 式が實驗と一致するかどうかを比較するために、ブタン-酸素混合瓦斯にチエチ



第八圖



第九圖

ルパーオキサイド ( $C_2H_5)_2O_2$  を 0.006%, 0.2%, 及び 0.5% を加へて低温焰の誘導期間の減を少し観測した。その結果を第八圖に示す。

又デエチルパーオキサイドを加へ、温度を  $320^\circ C$  で一定にし、種々なる全壓で實驗したる結果  $\tau_1$  と  $\log x$  との關係を見るに、第九圖に示す如き直線關係を得たのである。

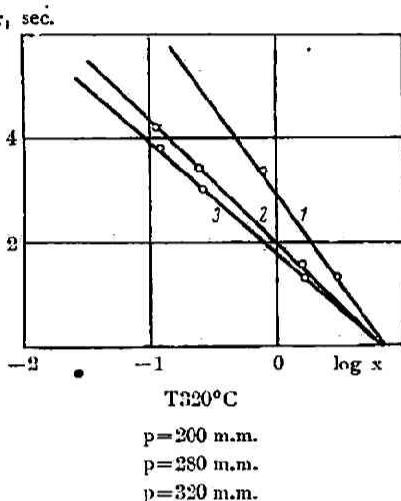
曲線 1~7 に示される如く、混合瓦斯の一定の全壓に於いて、種々なる量の過酸化物を加へた際の誘導期間の實驗値は全て一直線上にのるのである。即ち (12) 式に示す一次式が成立することが分る。但し、全壓が異なるに従つて  $k$  の値が變化するため、直線の傾斜は變化する。

又第九圖に示す直線は皆横軸上の一前に於いて交はつてゐる。此の事實は  $x_k$  なる限界量の存在することを意味する。

即ち過酸物を  $x_k$  に相當するだけの濃度に添加したるとき  $\tau_1$  が零になる。混合瓦斯を反應容器に入れるや否や、誘導期間なしに低温焰が發生することになる。

次にメチルハイドロパーオキサイド  $CH_3OOH$  を加へたる場合を第十圖に示す。

$\tau_1$  と  $\log x$  との關係は又 (12) と一致して、直線關係を與へる。又之等の直線は皆横軸の一前に集中する。



第十圖

#### 4) 過酸化物の爆発領域

以上の理論に於いては過酸化物の生成は其時に存在する過酸化物の量の一乗に比例すること、過酸化物が或る限界量に達するまで生成蓄積したる時に爆発を起すことを假定してゐる。

前者に就いては、かゝる假定より演繹されたる式 (12) がよく實驗結果と一致することより證明され、後者の問題に就いては過酸化物のみの熱分解並びに熱爆発に関する實驗がある。Neumann 及び Tutakin の實驗に依ればデエチルパーオキサイドの熱分解反應では、その分解の機構は非常に複雑であり、連鎖反應の如き外見を示すが、その速度は大體一次反應として表はすことが出来る。その速度恒數  $k$  は次式に示し得る。

$$k = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \log \frac{1 - x_1}{1 - x_2} \quad (13)$$

此處に  $x$  は壓力増加  $\Delta p$  とその極大増加  $\Delta p_{max}$  との比  $x = \frac{\Delta p}{\Delta p_{max}}$  である。 $t$  は時間である。

一定の温度に於いて壓力を種々變へたる場合の  $k$  値は壓力の減少と共に減少する。 $195^\circ C$  に於ける例を第六表に示す。 $k$  の値は壓力の増加と共に徐々に増加し、0.0323 の値に漸近的に近づく。

$175^\circ C$  及び  $205^\circ C$  の場合にも同様な傾向が見られる。

壓力が 20 m.m. Hg. 以上では  $k$  は壓力に無關係の様に

第六表  $195^\circ C$  に於ける種々の初壓に對するデエチルパーオキサイドの分解速度恒數

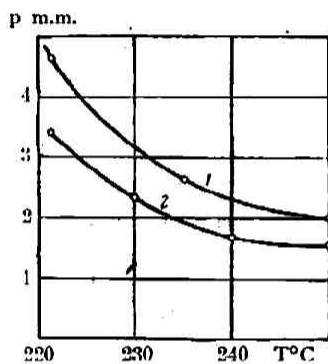
p (m.m. Hg.)	k
5	0.0137
10	0.0206
15	0.0248
20	0.0323
25	0.0323

見える。上の実験結果よりして、活性化熱は  $21000 \text{ cal./mol}$  で Neumann と Tutakin<sup>10)</sup> の得たる値とよく一致してゐる。

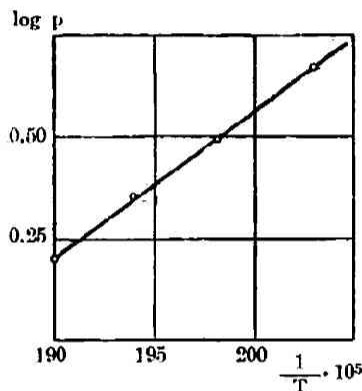
又窒素を加へたるとき熱分解が促進されることは、此の反応が連鎖反応で、その活性中心が反応管壁で終止するのを防ぐものと推察される。

デエチルパーオキシドの熱分解の速度は 壓力の増加と共に徐々に大になるが、ある一定の限界壓迄であつて、それ以上の初壓では、加熱した反応管中に入れるや否や爆発的分解を起し、暗室なればかすかな青い閃光を認めることが出来る。

デエチルパーオキシドの爆発的分解の限界壓は温度の増加と共に減少する。それは第十一圖の曲線 1 に示す。同容積の窒素を混合すると、曲線 2 に示す如く、爆発の限界壓が減少する。此の実験より過酸化物の爆発的分解が連鎖反応であることが考へられる。



デエチルパーオキシド  
の爆発限界  
第十一圖



限界壓と温度との關係  
第十二圖

種々の温度に於ける爆発の限界壓の決定に就いての実験結果を第十二圖に示す。

縦軸に限界壓  $p$  の對數を、横軸に反應温度  $T$  の逆數を取りて圖示すると、一直線となり、之は爆発限界に關する Semenov の式と一致する

$$\log p = -\frac{A}{T} + B \quad (14)$$

實驗の結果より  $A=3500$ ,  $B=-6.44$  であつた。若しデエチルパーオキシドの分解が單なる熱反應に基づくものならば、その活性化エネルギー  $E$  は

$$E = 2.3 R \cdot A = 16000 \text{ cal./mol.}$$

に等しくなくてはならぬ。

然るに活性化熱の實驗値は  $21000 \text{ cal./mol.}$  となる。

かゝる相違はデエチルパーオキシドの分解が熱反應でなく、連鎖反應の性質を持つてゐることを示す。

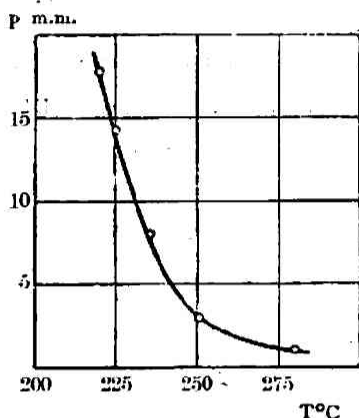
メチルヒドロパーオキシドも又その熱分解が爆発的に進行するある一定の限界壓を示す。

一定の温度で、或る限界壓  $p_k$  以下では分解は徐々に進行し、それ以上では熱したる反應管

に瓦斯を導入するや否や分解を起す。第十三圖にはその爆発限界を示す。

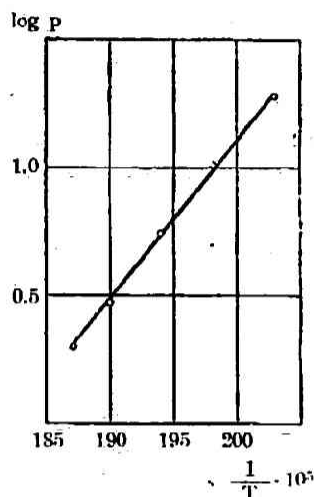
$\log p$  と  $1/T$  の關係を第十四圖に示す。此の場合も又直線關係を示し Semenoff の式とよく一致する。即ち

$$\log p = \frac{6050}{T} - 11.0 \quad (15)$$



メチルヘドロパーオキシド  
の爆発領域

第十三圖



限界壓と温度との關係

第十四圖

### 〔III〕 動力學的考察

#### 1) 低温焰の誘導期間に就いて

炭化水素酸素混合瓦斯の低温焰の誘導期間は、その期間  $\tau_1$  の間に過酸化物の或る限界量  $x_k$  が生成し、蓄積するに要する時間であつて、而して  $\tau_1$  と過酸化物の量との關係は前に述べた如く (11) 式にて示され

$$k\tau_1 = \ln x_k - \ln x \quad (11)$$

且つ實驗結果はこの (11) 式と充分よく一致を示すのである。然るに此の式は過酸化物を全然入れないか又は極めて少量なときには、實驗値と一致せず、又  $x=0$  即ち過酸化物を全然加へないときは  $\tau_1 = \infty$  となる。これは實驗事實と矛盾することになる。

(9) 式では酸化反應の初期過程に於いて、過酸化物の生成する速度  $n_0$  を考慮に入れてないからである。

依つて (9) 式を補正して

$$\frac{dx}{dt} = n_0 + kx \quad (16)$$

之を積分して、

$$\ln \left| \frac{n_0}{k} + x \right|_x^{x_k} = kt \Big|_0^{\tau_1} \quad (17)$$

$$\therefore \ln\left(\frac{n_0}{k} + x_k\right) - \ln\left(\frac{n_0}{k} + x\right) = k\tau_1 \quad (18)$$

$x=0$  なる場合の誘導期間  $\tau_0$  は

$$\tau_0 = \frac{1}{k} \ln\left(1 + \frac{kx_k}{n_0}\right) \quad (19)$$

依つて過酸化物を  $x$  mm. Hg. 加へた場合、一般に次式が成立する。

$$\tau_1 = \frac{1}{k} \left[ \ln\left(\frac{n_0}{k} + x_k\right) - \ln x - \ln\left(1 + \frac{n_0}{kx}\right) \right] \quad (20)$$

$x$  の大なる値及び  $n_0$  の少なるときは、

$$\ln\left(1 + \frac{n_0}{kx}\right) \cong 0 \quad (21)$$

依つて此の場合には

$$k\tau_1 = \ln x_k - \ln x \quad (22)$$

となり、この (22) は (11) 式と一致する。

今 (20) 式に於ける  $k$  と  $n_0$  の値を計算して見よう。第九圖に於ける曲線 2 に於いて、( $p=200$  mm. Hg.,  $T=320^\circ\text{C}$ ) その直線の傾斜より

$$k=2.3$$

であり、横軸を切る點より、

$$\log x = 1.5$$

$$\therefore x = 31.7$$

上の條件で過酸化物を全く含まないときの誘導期間が 5 秒であるから (19) より

$$5 = \frac{1}{2.3} \ln\left(1 + \frac{k \cdot 31.7}{n_0}\right)$$

$$\therefore \frac{n_0}{k} = 3.17 \cdot 10^{-4}$$

の値を得る。これを (20) 式に代入して

$$\tau_1 = 1.5 - \log x - \log\left(1 + 3.17 \cdot 10^{-4} \frac{1}{x}\right) \quad (23)$$

此の (23) 式は極めて少量の過酸化物を加へたときの誘導期間を求める式である。

(11) 式及び (23) 式で計算して得たる値と、實驗値との比較を第七表で示す。

$x$  が 0.005 mm. Hg. 以上の時は兩式共實驗値と一致し、 $x$  が 0.005 mm. Hg. 以下の場合には (19) 式の方がよく實驗値と一致する。但  $\tau_1$  の實驗値の内ゴチック型の活字の部分は、かゝる微量の場合の實驗は困難であるから、外挿法に依りて計算した數字である。

依つて  $T=320^\circ\text{C}$ ,  $p=200$  m.m. Hg. の場合ブタン酸素の酸化初期反應の速度は  $n_0 = k \cdot 3.17 \cdot 10^{-4}$  であり、 $k=2.3$  なる故に

$$n_0 \cong 7 \cdot 10^{-4}$$

となる。

第七表 過酸化物の添加量と  $\tau_1$  との関係 $T=320^\circ$ ;  $p=200$  m.m.

x m.m.	$\tau_1$ calc.		$\tau_1$ exp.	x m.m.	$\tau_1$ calc.		$\tau_1$ exp.
	From (11)	From (23)			From (11)	From (23)	
0		5	5	0.001	4.5	4.36	4.3
0.000001	7.5	5.00		0.003	4.03	4.00	4.0
0.00001	6.5	4.99		0.005	3.78	3.77	3.8
0.0001	5.0	4.88		0.01	3.6	3.6	3.6
0.0003	5.5	4.71	4.7	0.1	2.44	2.44	2.45
0.0005	4.75	4.59	4.6	1.0	1.5	1.5	1.5
0.0007	4.65	4.49	4.5	4.0	0.88	0.88	0.85

デメチルパーオキシド又はメチルヒドロパーオキシドを混合したる場合、種々なる壓力及び溫度で (11) 式又は (23) 式を用ひて、 $k$  及び  $n_0$  の値を算出したる結果を第八表に示す。

第八表  $k$  及び  $n_0$  の値

p m.m.	Admixture of $(C_2H_5)_2O_2$				Add. of $CH_3COOH$	
	$T=300^\circ C$		$T=320^\circ C$		$T=320^\circ C$	
	$k$	$n_0 \cdot 10^2$	$k$	$n_0 \cdot 10^3$	$k$	$n_0 \cdot 10$
200	0.11	—	2.3	7	0.63	1.6
240	—	—	3.6	3	—	—
280	0.24	0.2	4.8	4	0.97	4
320	—	—	5.5	6	1.05	6
360	0.5	2	6.3	6	—	—
400	—	—	7.2	6	—	—

壓力の増加に伴ひて、 $k$  の値の増加は實驗的に次式にて示し得る。

$$k = a(p - p_0)^n \quad (24)$$

$p_0$  は低温燃生成の壓力下限界であり、 $a$  と  $n$  とは恒數である。デメチルパーオキシドに就いて、

300°C では

$$k = 0.08 (p - p_0)^{0.5}$$

320°C では

$$k = 0.167 (p - p_0)^{0.67}$$

で表はし得る。

又此の  $k$  の値は第八表より溫度の増加に従つて増加する。 $k$  は酸化反應に對する過酸化物の觸媒作用に於いて、それぞれの炭化水素に特性なるものであつて、第八表よりデメチルパーオキシドの方が、メチルヒドロパーオキシドよりも一層有效であることが分る。

又以上の結果よりして、炭化水素酸化反應に對する過酸化物の作用は、氣相均一系反應であ

ると考へられる。

且つ  $n_0$  の値は反応容器の器壁表面の條件に關係する部分である。依つて初期活性中心の生成及びその分枝は、容器の壁で行なはれ、且つその表面の條件の少しの變化は初期反應の速度に大なる影響を與へ、その處理方法如何に依つて 100 倍乃至 1000 倍の變化を示す。

更に上の實驗より猶一つ云ひ得ることは、低温焰の現はれるに必要な過酸化物の限界量は温度の上昇に伴ひ、最初は減少し、然る後再び増加の傾向を示す。第十五圖に示す如く、此の限界量の極小値はデメチルパーオキシサイドの場合は  $240^{\circ}\text{C}$ 、メチルヒドロパーオキシサイドの場合は  $270^{\circ}\text{C}$  である。

$x_k = f(T)$  の曲線が、温度の上昇に伴ひ、 $x_k$  の増加の傾向をたどることは、高温に於いては過酸化物が不安定になることに原因すると考へられ、従つて低温焰發生領域に對する温度の上限界の存在する事實とも關聯するものと考へられる。

従つて (16) 式は過酸化物が酸素と反應するためその濃度が減少する項を導入して一般化することが出来る。即ち

$$\frac{dx}{dt} = n_0 + k_1 x - g x \quad (25)$$

$k_1 \gg g$  なる場合には  $k = k_1 - g$  なりと考へ上式は (16) 式に歸する。

## 2) 添加瓦斯の影響

以上の如く炭化水素の酸化反應は連鎖反應の特性を多分に有してゐる。今低温焰の誘導期間に對する種々の添加物の影響に就いて、定量的な解析を考察して見よう。

此の誘導期間  $\tau_1$  の間は過酸化物生成の非常に遅い反應が起つて居り、その間反應速度  $w$  は一定とし、 $\tau_1$  は過酸化物が或る限界量  $x_k$  まで蓄積するに要する時間と考へる。

$$\tau_1 = \frac{x_k}{w} \quad (26)$$

過酸化物が  $x_k$  だけ蓄積されるや否やそれが分解し低温焰が現はれるとする。

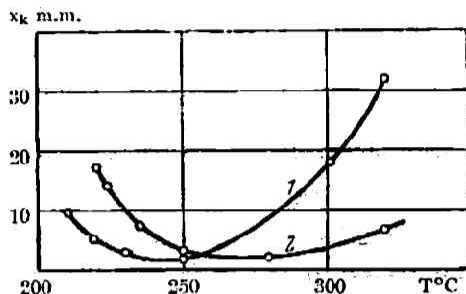
今  $n_0$  を初期活性中心の毎秒生成する數(生成速度)  $\nu$  を連鎖の長さとする、

$$w = n_0 \cdot \nu \quad (27)$$

その連鎖が器壁のみならず氣相でも破壊すると考へると

$$\nu = \frac{1}{\beta + \frac{1}{\nu_1}} \quad (28)$$

$\nu_1$  は氣相での連鎖の破壊がないとした場合の連鎖の長さである。不活性氣體を添加したる場合の連鎖の長さは Semenoff<sup>20)</sup> に依れば次式で示される。



過酸化物の限界量と温度との關係

1 =  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$

2 =  $\text{CH}_3\text{OOH}$

第十五圖

$$\nu_1 = \frac{\pi d^2 p^2}{16 q \lambda_0^2} \left( 1 + \frac{A}{p} \right) \quad (29)$$

此處に  $p$  は全壓を,  $A$  は添加物の分壓を,  $d$  は反應容器の直径を,  $q$  は活性中心が反應に入るに必要な衝突數を,  $\lambda_0$  は活性中心の平均自由行路を意味する. 依つて (29) 式を (28) 式に代入し且つ (26) 式より

$$\tau_1 = \frac{x_k}{n_0} \beta + \frac{16 \lambda_0^2 \cdot q x_k}{\pi d^2 n_0 p^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{A}{p}} \quad (30)$$

但し (30) 式は種々な不活性瓦斯に特有なそれぞれの特性を含んでゐないが, 然し氣體が異なる場合は  $\lambda_0$  が變化するものと考へればよい.

Melville と Ludlam<sup>25)</sup> は磷の酸化反應に於ける酸素の限界壓に對する添加物の影響に於いて, 連鎖の長さを表はすのに Semenoff の式の  $A/p$  の項に  $1/D_A$  なる實驗的補正項を導入することにより實驗値とよく一致することを見た. Neumann はこの補正項は活性中心が不活性添加瓦斯中へ擴散する場合の擴散係數に逆比例することを見出した.

$A/p$  の補正として,  $1/D_A$  でなく,  $\frac{1}{k D_A}$  なる係數として入れる. 此處に  $k$  は添加瓦斯の特性には無關係な恒數である. 此の補正を入れて, 今  $A$  なる瓦斯を添加したる際の誘導期間  $\tau_A$  は次式で示し得る.

$$\tau_A = a + \frac{r}{1 + \frac{1}{k \cdot D_A} \cdot C_A} \quad (31)$$

此處に

$$a = \frac{x_k \beta}{n_0}, \quad r = \frac{16 \lambda_0^2 q x_k}{\pi d^2 n_0 p^2}, \quad C_A = \frac{A}{p},$$

若し添加物が零に等しい場合の誘導期間 ( $\tau_0$ ) は,

$$\tau_0 = a + r \quad (\because A=0 \text{ 故 } C_A=0) \quad (32)$$

依つて  $a$  を消去するために (32) から (31) を減じ,

$$\tau_0 - \tau_A = \frac{r}{1 + \frac{k D_A}{C_A}} \quad (33)$$

$B$  なる瓦斯を添加したる際にも類似の式を得るから,  $r$  を消去するために, 次の如き比を求める.

$$\frac{\tau_0 - \tau_A}{\tau_0 - \tau_B} = \frac{1 + \frac{k D_B}{C_B}}{1 + \frac{k D_A}{C_A}} \quad (34)$$

之を書き換へて

$$\frac{1 - \frac{\tau_A}{\tau_0}}{1 - \frac{\tau_B}{\tau_0}} = \frac{1 + \frac{k D_B}{C_B}}{1 + \frac{k D_A}{C_A}} \quad (35)$$



(35) 式に於いて實驗的に決定しなければならぬ一つの恒數  $k$  が残る。このためにブタン-酸素混合瓦斯に  $\text{CO}_2$  を種々なる量添加したる場合の誘導期間の減少の實驗値を之に利用する。(第三表参照)

第八表 種々の壓力に於ける  $\tau_{33\%}$  の値

T=320°C

	p m.m.	200	200	240	280	320
$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$	$\tau_0$ sec.	11.2	9.0	7.6	5.6	4.3
$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 + \text{CO}_2$	$\tau_{10\%}$ sec.	8.1	6.7	5.6	4.1	3.2
	$\tau_{33\%}/\tau_0$	0.73	0.74	0.74	0.73	0.74

第八表にはブタン-酸素又はそれに33%の  $\text{CO}_2$  を添加したる混合瓦斯の種々の初壓の場合の低温焰の誘導期間を示してゐる。 $\tau_{33\%}/\tau_0$  の比は殆んど初壓に無關係に恒數である。故に  $\tau_{33\%}/\tau_0=0.74$  とする。同様にして  $\tau_{10\%}$  の場合には  $\tau_{10\%}/\tau_0=0.88$  なる値を得た。依つて

$$\frac{1 - \frac{\tau_{10\%}}{\tau_0}}{1 - \frac{\tau_{33\%}}{\tau_0}} = \frac{1 - 0.88}{1 - 0.74} = 0.46 \quad (36)$$

此の値を (35) 式に代入し、且  $C_{33\%}=1/2$ ,  $C_{10\%}=1/9$  として

$$0.46 = \frac{1 + 2kD_{\text{CO}_2}}{1 + 9kD_{\text{CO}_2}} \quad (37)$$

之を解きて

$$kD_{\text{CO}_2} = 0.252 \quad (38)$$

ブタンの酸化反應に於いて、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-O-}$  なる過酸化物基が活性中心をなすと考へられる。

依つてこの基の氣體運動論的分子直徑は、その分子量が殆んど等しいエチルアセテート ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OCOCH}_3$ ) と等しいと考へてよい。故 (35) 式の  $D_{\text{CO}_2}$  の値として、 $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2$  中へエチルアセテートの擴散係數の値を代用しても大した誤差はないと考へて、0°C に於けるエチルアセテートの  $\text{CO}_2$  中への擴散係數  $D_{\text{CO}_2}$  は、

$$D_{\text{CO}_2} = 0.049$$

である、依つて實驗の溫度では、

$$\frac{D_T}{D_{273}} = \left( \frac{T}{273} \right)^{1.75} \quad (39)$$

なる式を用ひて、320°C に於ける  $D_{\text{CO}_2}$  の値は、

$$D_{\text{CO}_2} = 0.049 \left( \frac{593}{273} \right)^{1.75} = 0.19 \quad (40)$$

依つて

$$k = 1.32 \quad (41)$$

故に此の  $k$  の値及び活性中心の  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2$  中への擴散係數の値を知つて (35) 式を用ひ

て、 $H_2$  を添加したる際の低温焰の誘導期間を理論的に計算することが出来る。

$0^\circ C$  に於いて、活性中心 (假にエチルアセテート) の  $H_2$  中への擴散係數  $D_{H_2}=0.28$  故に  $320^\circ C$  では (39) 式に依り、

$$D_{H_2}=1.09 \quad (42)$$

此の場合、 $C_{CO_2}=C_{H_2}=0.5$  であるから (35) 式より次の如く書き得る。(第三圖参照)

$$\frac{1 - \frac{\tau_{CO_2}}{\tau_0}}{1 - \frac{\tau_{H_2}}{\tau_0}} = \frac{1 + 2kD_{H_2}}{1 + 2kD_{CO_2}} \quad (43)$$

此處に、 $k=1.32$ ,  $D_{CO_2}=0.19$ ,  $D_{H_2}=1.09$ ,  $\frac{\tau_{CO_2}}{\tau_0}=0.74$ ,

$$\therefore \frac{\tau_{H_2}}{\tau_0}=0.9$$

又は  $\tau_{H_2}=0.9 \tau_0 \quad (44)$

第九表には (44) 式より計算したる値と、 $\tau_{H_2}$  の實驗値との比較を示す。

第九表  $H_2$  添加に於ける  $\tau_1$  の計算値及び實驗値との比較

$C_4H_{10}+O_2+H_2$ ,  $T=320^\circ C$

p m.m.	$\tau_0$ sec. in the $C_4H_{10}+O_2$	$\tau_1$ sec. in $C_4H_{10}+O_2+H_2$		
		Calc.	Exp.	d
193	10.3	9.3	9.3	0
216	8.4	7.6	7.9	-0.3
244	6.8	6.1	6.2	-0.1
308	4.3	3.9	3.8	+0.1
393	2.7	2.4	2.5	-0.1
470	1.8	1.7	1.5	+0.2

同様な計算をデイソプロピルエーテルの場合に應用して見る。この場合には活性中心がデイソプロピルエーテル中へ擴散する場合の擴散係數を知る必要がある。このために  $D_{CO_2}$  と  $D_{diss}$  との比を計算する。

$$\frac{D_{CO_2}}{D_{diss}} = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^2 \sqrt{\frac{1 + \frac{m}{m_2}}{1 + \frac{m}{m_1}}} \quad (45)$$

$\sigma_1$  と  $\sigma_2$  とは活性中心と  $CO_2$  及デイソプロピルエーテルとの衝突に於ける有効直徑を表はし、 $m$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  等はそれぞれ活性中心、 $CO_2$ ,  $(C_3H_7)_2O$  との分子量を意味する。

$m=89$ ,  $m_1=44$ ,  $m_2=102$ ,  $CO_2$  の有効直徑  $3 \text{ \AA}$  活性中心及びデイソプロピルエーテルのそれを  $6 \text{ \AA}$  とせば、

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{6+6}{6+3} = \frac{4}{3}$$

$$\therefore \frac{D_{CO_2}}{D_{diff}} = \frac{16}{9} \sqrt{\frac{1+0.9}{1+2}} = 1.4 \quad (46)$$

320°C で  $D_{CO_2}$  は 0.19 であるから 300°C では

$$D_{CO_2} = 0.19 \left( \frac{573}{593} \right)^{1.75} = 0.176$$

依つて

$$D_{diff} = \frac{D_{CO_2}}{1.4} = \frac{0.176}{1.4} = 0.126 \quad (47)$$

$$D_{diff} = 0.126, \quad C_{diff} = 1/9$$

此處に  $C_{diff}$  はディソプロピルエーテルの分壓、及び

$$D_{CO_2} = 0.19, \quad C_{CO_2} = 1/2, \quad \frac{\tau_{CO_2}}{\tau_0} = 0.74,$$

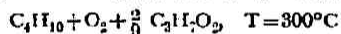
故に

$$\frac{1-0.74}{1-\frac{\tau}{\tau_0}} = \frac{1+9kD_{diff}}{1+2kD_{CO_2}} = \frac{1+9 \times 1.32 \times 0.126}{1+2 \times 1.32 \times 0.19} = 1.06 \quad (48)$$

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 0.84 \quad \text{又は} \quad \tau = 0.84 \tau_0 \quad (49)$$

ディソプロピルエーテルを添加したる 場合の低温焰の誘導期間は、添加せざる場合に比して 0.84 倍短いことになる。此の計算の結果を實驗値と比較して第十表に示す。

第十表 ディソプロピルエーテル添加に於ける  $\tau_i$  の計算値及び實驗値との比較



p m.m.	$\tau_i$ sec. in the mixture $C_4H_{10} + O_2$	$\tau_i$ sec. in the mixture $C_4H_{10} + O_2 + \frac{2}{9} (C_3H_7)O$		
		Calc.	Exp.	$\Delta$
307	6.2	5.2	5.1	+0.1
234	7.0	5.9	5.7	+0.2
244	10.2	8.6	8.2	+0.4
208	17.8	14.9	15.0	-0.1

従つてディソプロピルエーテルの場合にも、不活性添加物に就いての (35) 式と一致する結果を得たことになる。然るに此處に注意すべきことは、 $CO_2$  及び  $400^\circ C$  以下での  $H_2$  等は、ブタン酸素系の反應に對して不活性添加物と考へられるが、ディソプロピルエーテルが同様に不活性であることは考へられない。此の場合に著者はディソプロピルエーテルが反應を促進する作用と抑制する作用とが相殺し合ひ、結局は器壁での連鎖の破壊する確率を減少する。即ち不活性瓦斯と類似の影響のみが残存すると想像してゐる。

ブタンと酸素との反應系に對するアセトンの影響に就いて考ふるに、前出の (35) 式に於いて

$$\frac{1 - \frac{\tau_A}{\tau_0}}{1 - \frac{\tau_B}{\tau_0}} = \frac{1 + k \frac{D_B}{C_B}}{1 + k \frac{D_A}{C_A}} \quad (35)$$

$$C_{ac.} = 1/0.172 = 5.8^*$$

此處に  $C_{ac.}$  は 17.2% アセトン添加の場合の  $A/p$  の比である。

活性中心のアセトン中への擴散係数は次式で計算することが出来る。

$$\frac{D_{ac.}}{D_{CO_2}} = \left( \frac{\sigma_{CO_2} + \sigma_{per}}{\sigma_{ac.} + \sigma_{per}} \right)^2 \sqrt{\frac{1 + \frac{m}{m_2}}{1 + \frac{m}{m_1}}} \quad (50)$$

$m, m_1, m_2$ , 等はそれぞれ活性中心, アセトン及び  $CO_2$  の分子量である。依つてそれより計算して

$$\frac{D_{ac.}}{D_{CO_2}} = 1.1 \left( \frac{\sigma_{CO_2} + \sigma_{per}}{\sigma_{ac.} + \sigma_{per}} \right)^2 \quad (51)$$

$\sigma_{CO_2}, \sigma_{ac.}, \sigma_{per}$  はそれぞれ  $CO_2$ , アセトン, 活性中心の分子直径とする。内部摩擦係数より計算して,

$$\sigma_{CO_2} = 3.7 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{ac.} = 5.4 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{ethylster} = 6.5 \text{ \AA}$$

この値を (51) 式に代入して

$$\frac{D_{ac.}}{D_{CO_2}} = 1.1 \left( \frac{3.7 + 6.5}{5.4 + 6.5} \right)^2 \cong 0.8 \quad (52)$$

故に

$$D_{ac.} = D_{CO_2} \times 0.8 = 0.19 \times 0.8 = 0.15 \quad (53)$$

(35) 式に於いて,

$$k = 1.32, \quad D_{CO_2} = 0.19, \quad \tau_{CO_2}/\tau_0 = 0.74,$$

$$\frac{1 - \frac{\tau_{ac.}}{\tau_0}}{1 - 0.74} = \frac{1 + 1.32 \times 2 \times 0.19}{1 + 1.32 \times 5.8 \times 0.15} \quad (54)$$

$$\therefore \frac{\tau_{ac.}}{\tau_0} = 0.82$$

即ち 17.2% アセトンを混合したる場合の誘導期間の減少の割合は 0.82 である。之を實驗値と比較すると第十一表の様である。

かくて誤差の範囲内で實驗値とよく一致するものと考へられる。

かくてアセトンもブタン酸素系の低温焰に對して正觸媒とも又負觸媒とも働かず、不活性添加物としての式によく一致することになる。従つてアセトンも又活性中心の器壁への擴散を減少し、反應連鎖の長さを増加さすものと考へられる。即ちダイソプロピルエーテルの場合と同様である。

\* 此の計算は違つてゐる様であるが原報のまゝに置く。

第十一表・アセトン添加に於ける  $\tau_1$  の計算値及び実験値との比較  
at  $T=300^\circ\text{C}$ 

p m.m.	$\tau_1$ sec. $\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{O}_2$	$\tau_1$ sec. $\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{O}_2+17.2\%(\text{CH}_3)_2\text{O}$		$\Delta$
		Exp.	Calc.	
180	90.1	73.2	74	+0.8
210	57.9	44.0	47.5	+3.5
220	52.0	43.0	42.5	-0.5
240	37.1	31.2	30.4	-0.8
260	27.0	22.0	22.1	+0.1
300	20.1	16.5	16.5	0
320	18.0	14.9	14.8	-0.1
360	13.9	10.8	11.3	+0.5

## [ IV ] 結 論

以上 Neumann 及びその協同者等の説を要約するに炭化水素の酸化反応は一種の連鎖反応であり、その活性中心となるものは従來の説の如くアルデハイドでなく、炭化水素の過酸化物である。従つて低温焰の發生の誘導期間はその間中に過酸化物が、其の場合の條件に對して必要な限界量蓄積するに要する時間である。一般に低温焰の誘導期間は (16) 式に示す如く、

$$\tau_1 = -\frac{1}{k} \left[ \ln \left( \frac{n_0}{k} + x_k \right) - \ln x - \ln \left( 1 + \frac{n}{kx} \right) \right]$$

なる式にて示し得る。

過酸化物が一定量蓄積すれば爆発の起り得ることは過酸化物のみの熱分解が、極めて低壓の或る限界壓で爆発的に分解する事實と符合する。

唯過酸化物が誘導期間中に生成蓄積するのみでなく、かゝる溫度では分解を起すことも考へねばならぬであらう。

又  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , エーテル等の添加物の影響はかゝる異物質の存在のために連鎖反應の活性中心が器壁に擴散し、連鎖の終止する確率を防ぐ作用持つものと考へられ、かゝる見地より計算したる誘導期間の減少は大體實驗値とよく一致するものと考へられる。

## 文 獻

- |   |  |
|---|--|
| 1) Semenov, N., <i>Z. physik</i> , <b>48</b> , 571 (1928).<br>2) Prettre, M., Dumanois & Lafitte, <i>C.R.</i> , <b>191</b> , 329, 414 (1930).<br>3) Townend, D. T. A., <i>Proc. Roy. Soc.</i> , <b>A 141</b> , 484 (1933); <b>A 143</b> , 163 (1934); <b>A 146</b> , 113 (1934).<br>4) Prettre, M., <i>Bull. de Soc. Chem.</i> , <b>51</b> , 1132 (1932).<br>5) Mondain-Monval, <i>Ann. d. Chimie</i> , <b>15</b> , 309 (1931). | 6) Jakovlev, <i>Works of VNIDI</i> (1933) (Russian).<br>7) Townend, D. & Chamberlain, <i>Roc. Roy. Soc.</i> , <b>A 154</b> , 95 (1936).<br>8) Neumann, M. & Aivazov, B., <i>Z. physik. Chem.</i> , <b>B 33</b> , 349 (1936); <i>Acta physicochem. U.R.S.S.</i> , <b>4</b> , 575 (1936).<br>9) Neumann, M. & Aivazov, B., <i>Acta physicochem. U.R.S.S.</i> , <b>9</b> , 767 (1938).<br>10) Neumann, M. & Tutakin, P., <i>Acta physicochem. U.R.S.S.</i> , <b>9</b> , 861 (1938). |
|---|--|

- 11) Blat, E. & Neumann, M., *Acta physicochem. U.R.S.S.*, 10, 273 (1939).
- 12) Avramenko, V. & Neumann, M., *Acta physicochem. U.R.S.S.*, 10, 601 (1939).
- 13) Schumacher, G. & Brenshede, V., *Z. physik. Chem.*, A 171, 245 (1936).
- 14) Müller, K. & Schumacher, G., *Z. physik. Chem.*, B 37, 365 (1937).
- 15) Neumann, B., *Acta physicochem. U.R.S.S.*, 9, 327 (1938).
- 16) Pope, J. C., Dykstra, F. J. & Edger, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2203 (1929).
- 17) Townend, D. T. A. & Maccormak, M., *J. Chem. Soc.* (1938), 238.
- 18) Pope, J. C., Dykstra, F. J. & Edger, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1875 (1929).
- 19) Bone, W. & Hill, S. G., *Proc. Roy. Soc.*, 129, 434 (1930).
- 20) Townend, D. T. A. & Mandlekar, M. R., *Proc. Roy. Soc.*, 145, 168 (1933).
- 21) Aivazov, B. & Neumann, M., *Z. physik. Chem.*, 33, 349 (1936).
- 22) Townend, D. T. A., *C.R.*, 21, 259 (1937).
- 23) 八木, 物理化学の進歩, 15, 155 (1941).
- 24) Semenov, N., "*Chain Reaction*," Oxford (1935).
- 25) Malvill & Ludlam, *Proc. Roy. Soc.*, 132, 108 (1931).